

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-045912

(43)Date of publication of application : 15.03.1984

(51)Int.Cl.

C01B 21/068
// B01J 8/28

(21)Application number : 57-151741

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP
KAWASAKI REFRACT CO LTD
SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 02.09.1982

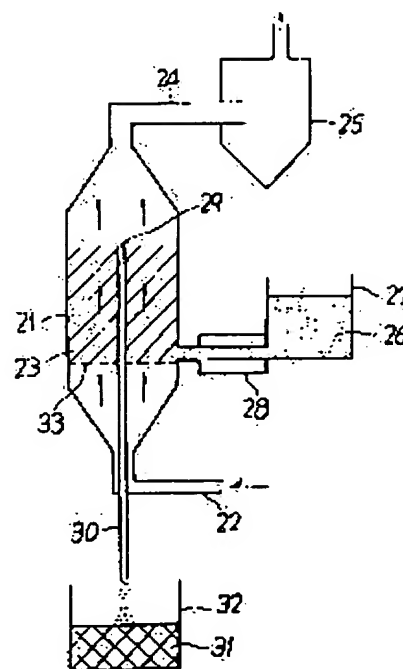
(72)Inventor : MAEDA EIZO
SHINTANI HIROTAKA
EMI TOSHIHIKO

(54) CONTINUOUS PREPARATION OF SIALON SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare sialon substance in a mass at a low cost, by charging a mixture of carbon and silica or silica.alumina compound continuously from the top of the reactor, and fluidizing and reacting with the N₂-containing gas stream supplied from the bottom of the reactor.

CONSTITUTION: Powdery or granular mixture 26 of carbon and silica or a silica.alumina compound is supplied from the container 27 through the feeder 28 to the top reaction chamber of a fluidizing apparatus 21, and is fluidized with the N₂-containing gas supplied from the inlet 22 attached at the bottom of the reactor. The fluidized mixture is made to react with the N₂-containing gas, and the produced silicon nitride or the sialon substance is discharged continuously through the outlet 30 to the container 32. The exhaust gas of the reaction is discharged through the gas outlet 24 and the dust collector 25 from the system.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—45912

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 21/068
// B 01 J 8/28

識別記号 庁内整理番号
7508—4G
7202—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ サイアロン系物質の連続製造法

千葉市川崎町1番地川崎製鉄株
式会社技術研究所内

⑯ 特 願 昭57—151741

⑰ 出 願 人 川崎製鉄株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)9月2日

神戸市中央区北本町通1丁目1
番28号

⑲ 発 明 者 前田栄造

⑳ 出 願 人 川崎炉材株式会社

千葉市川崎町1番地川崎製鉄株
式会社技術研究所内

赤穂市中広字東沖1576番地の2

㉑ 発 明 者 新谷宏隆

㉒ 出 願 人 昭和電工株式会社

千葉市川崎町1番地川崎製鉄株
式会社技術研究所内

東京都港区芝大門1丁目13番9
号

㉓ 発 明 者 江見俊彦

㉔ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 サイアロン系物質の連続製造法

2. 特許請求の範囲

1. カーボンとシリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物との混合物を窒素含有雰囲気中で反応させて、窒化珪素あるいはサイアロン系物質を合成する製造法において、粉状あるいは粒状の原料混合物を最上段反応室に連続的に装入し下方より窒素含有ガスを吹込みつつ流動化させ1段もしくは2段以上連続して流動層を形成させる流動層形成装置内で、前記カーボンとシリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物との原料混合物と窒素含有ガスとを各段流動層において反応させて、窒化珪素あるいはサイアロン系物質を連続的に生成し、前記流動層形成装置の下底より連続的に排出させることを特徴とするサイアロン系物質の連続製造法。

2. 装入原料混合物を予め造粒し、造粒された粒子を窒素含有ガスによつて流動化させる

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のサイアロン系物質の連続製造法。

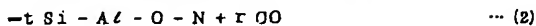
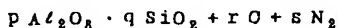
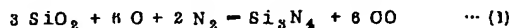
a. 発明の詳細な説明

本発明はサイアロン系物質の連続製造方法に関し、特に多量のサイアロンや窒化珪素を安価に供給し得る製造法の提案を目的とする。

サイアロンとは Si-Al-O-N 系固溶体の総称であるが、近年サイアロンおよび窒化珪素焼結体はすぐれた耐熱性、高強度、耐熱衝撃性などの性質、あるいは、溶融非鉄金属、溶融鉄および溶融高炉スラグに対する高い耐食性などの性質をもつセラミックスとしてその使用は広がりにつつある。しかし、原料の製造コストが高いために、広範囲の場所で使用されるという状態にはなっていない。そのため、窒化珪素およびサイアロンを安価に製造する方法の提案が、産業界において待望されている。

窒化珪素を比較的安価に製造する方法として、シリカとカーボンの混合物を窒素含有雰囲気中で熱処理することにより窒化珪素を得る方法が知ら

れている。また、同様にシリカ・アルミナ系化合物とカーボンとの混合物を窒素含有雰囲気中で熱処理することによりサイアロンが得られることも知られている。窒化珪素およびサイアロンの合成反応を式で示すと以下のようになる。



(ただし、 p, q, r, s, t は係数)

こういった方法で窒化珪素あるいはサイアロンを合成しようとするとき、一般には原料のシリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物とカーボンの粉末とをあらかじめ混合造粒して直径数mmのペレットとし、反応室内に装入する方法がとられている。

連続的製造法には大きく分けて2種類の方法が知られている。一つは第1図に示すような、台板7上に前述のペレット1を乗せ、反応室4内に装入し、窒素含有ガス3と反応させ製品2を得る方法である。反応室4は気密に保たれ、間欠的に気

相消し、効率よく窒化珪素あるいはサイアロンを合成する連続製造法を提供するものであつて、その骨子はカーボンとシリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物を主体とした混合物を、流動層形成装置の上方より連続的に装入し、下方から吹き込まれる窒素含有ガス流で流動化し、窒化珪素あるいはサイアロン系物質を合成する連続製造法である。

本発明者らは、前記従来方法について検討を重ねた結果、窒化珪素あるいはサイアロンの合成反応が気相-固相反応であり、シリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物中の酸素が気相中の窒素と置換しておこる置換反応であること、換言すれば、シリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物とカーボンとが固相-固相として接触し反応するのではなく、カーボンが存在することで気相中の酸素分圧が下がり、かつ、窒素が雰囲気中に存在することで窒化反応が起ることに着目して、原料をそのまま窒素含有ガスで流動させ、反応させることを考えた。流動層内では原料粒子は単独でガス中に

密着して、アッシャー9で台板7を押し、台板7の出し入れを行なう。台板はガイド10上をスライドして、第1図においては左から右へ流れる。この場合、ペレットを厚く積み重ねると下方のペレットへの窒素の供給が充分に行なわれず、逆に積み重ねが少なれば生産量が上がらないため、生産性は低い。もう一つは第2図に示すように堅型の反応器の上方の装入口11から前述のペレットを連続的に投入し、反応室4内で窒素含有ガス3と反応させ、反応後のペレット2を下方の切出し装置12から取り出す方法である。この場合、ペレットは自重で落下するため、ペレット径が小さくなると下方への流れが悪くなり、ときにはブリッジングをおこし全く流れなくなることがある。そのためペレット径は一定以下には小さくできない。また、ペレット径が大きいとペレットの中心まで反応させるのに長時間かかり、そのためこの方法の生産性は前者より高いが、十分に高いものとはいえなくなる。

本発明は、このような従来法の製造方法の欠点を

浮遊しており、粒と粒との接触時間は短い。しかし合成反応が気相-固相反応であるため、流動層現象により窒化反応を進めることが可能になることを見出した。

本発明はこの知見に基づくものである。すなわち、カーボンとシリカもしくはシリカ・アルミナ系化合物との混合物を、流動層装置を用いて窒素含有雰囲気中で反応させ、窒化珪素あるいはサイアロン系物質を合成する製造法であつて、粉状もしくは粒状の原料混合物を装置の最上段反応室に連続的に装入し、下方より窒素含有ガスを吹込みつつ流動化させ、1段もしくは2段以上連続して流動層を形成させる流動層形成装置内で、前記カーボンとシリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物との、粉状または粒状混合原料と窒素含有ガスとを各流動層において反応させて、前記流動層装置の下底より連続的に排出させる窒化珪素またはサイアロン系物質の連続製造方法である。

以下に、本発明方法の構成を具体的な実施態様に基づいて、図面を参照して詳細に説明する。

第3図は本発明の方法を実施するための流動層装置の1例を示すもので、シリカもしくはシリカ・アルミナ系化合物およびカーボンと云った原料粒子28はフィーダー28を通して流動層21へ連続的に送り込まれる。反応ガスでありしかも流動化ガスでもある窒素含有ガスは、ガス導入口22から流動層内に送り入れられる。反応後の排ガスは排出口24から系外へ排出される。合成された窒化珪素あるいはサイアロンは、排出管30を通じて流動層外の容器32へ連続的に排出される。

流動層内での粒子の攪拌は良好であるから、原料粉末をそれぞれ単独で流動層内へ装入してもよい。しかしながら、予め混合しておいた方が、それぞれの粒子の分散が良くなるので好ましい。

粒子をガスで流動化させるための条件は一般によく知られている。ガス流量が少なければ流動化しないし、ガス流量が多すぎると粒子は流動層から流れ出してしまう。また、ガス流量が一定ならば、粒径が大きすぎると流動化はおこらず、逆に粒径が小さすぎると粒子は流される。したがって、

造粒した粒径が大きすぎると、反応が粒の中心部まで達するのに時間がかかり、かえって生産量が小くなる。また、造粒することにより工程がひとつ増えることになる。そのため、製造条件にあわせ、造粒するか、あるいは原料粉末をそのまま単独で流動層内に装入するか、を決めればよい。

流動層反応には多くの利点があるが、それには装入原料の粒度、ガス量、反応時間等の諸条件と密接な関係があり、さらにこれらの条件は、原料から製品への転化、しかも均等な転化に極めて重要である。

流動層内での粒子の攪拌は良好であつて、原料の粒子を流動層内に装入するとすぐに均一に分散される。そのため、原料を流動層内へ連続的に供給し、連続的に合成物を取り出そうとするとき、装入された原料の一部は未反応のまますぐに流動層から取り出されることがある。流動層から取り出される粒子のうち、反応のおこっているものの割合を反応転化率というが、反応転化率は上記の理由により、一部未反応の原料あるいは反応の不

原料粉末であるシリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物およびカーボンは、所定の粒度に調整されたものを用いる必要がある。

反応によりCOガスが生成されるために、反応が進むにつれてカーボン粒子は表面から消耗し、しだいに粒径が小さくなる。粒径が小さくなると、流動化条件を満足しきれなくなり、粒子はガスに流されて系外へ流出する。そのため、反応を継続させるためにカーボンを過剰に加える必要がある。カーボンを過剰に加えても反応には悪い影響をおよぼさない。

反応は気相-固相反応であるため、シリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物の表面から反応がおこる。そのため、シリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物の粒径の小さい方が反応時間は短くなる。

粒径が小さすぎると流動化条件を満たすガス流量が小さくなり、生産量を上げることはできない。しかし、原料をあらかじめ造粒し、適当な大きさをもつた粒子にすることで、ガス流量を多くすることができ、生産量を上げることができる。

充分な原料も混交するので1にはなり難い。

反応転化率の大小は、流動層の容積と原料の供給速度の比および反応に要する時間によつて決まる。流動層の容積と原料の供給速度との比が大きいほど、反応転化率は大きくなり、また反応に要する時間が短いほど転化率は大きくなる。反応時間は原料として流動層内へ装入する粒子の径が小さいほど小さくなると考えられる。反応時間がある一定の値であると仮定したとき、転化率を100%に近づけようとするとき原料の供給速度を小さくしなければならぬため、生産量は落ちる。したがって実際には適度な転化率で生産を行なうこととなる。

しかし、流動層をいくつか重ねることにより効率的に反応転化率を上げることが可能となる。その1例として3段式の流動層を第4図に示す。シリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物およびカーボンといった原料の粒子28はフィーダー28を通して最上段の流動層23に連続的に装入される。反応がある程度進んだところで次の流動層へ

の粒子排出口29'から次の流動層へ粒子は装入される。さらに反応が進んだところで次の流動層へ装入される。3段以上の流動層ではこれがくりかえされる。最下段の流動層からは製品排出口29から系外へ連続的に排出される。流動化ガスである窒素含有ガスはガス導入管22から流動層内に送られる。流動化ガスは粒子とは反対方向に動き、ガス排出管24から系外へ排 される。

一つの段での反応率を α とすると、 n 番目の流動層での転化率 a_n は、

$$a_n = 1 - (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

で与えられる。例えば一段の反応率 $\alpha = 0.8$ の場合でも3段重ねると転化率は $0.992 \sim 1.0$ となる。したがって、流動層を2段または3段以上重ねることで効率的に転化率を上げることが可能となる。なお積み重ねの段数は3～4段が最も効果的である。

また、多段式の流動層を使用することで、原料からの脱水工程を省くことが可能となる。すなわち、前述のようにここで述べている窒化珪素ある

いはサイアロンの合成反応は気相-固相反応であり、酸素分圧に影響される。気相中の酸素分圧が高くなると反応は遅くなり、酸素分圧がある値より大きくなると反応は進行しなくなる。例えば、原料中に水分が含まれていると流動層内に水蒸気を持ち込まれ、それによつて酸素分圧が高くなり、反応が進まなくなる。そのため、一般式の流動層ではあらかじめ原料を脱水し、それを窒化珪素の原料として用いなければならない。しかし多段式の流動層では流動化ガスは最上段をすぎると排出されるだけであり、最上段に水分を持ち込まれても、反応全体におよぼす水蒸気の影響は大きくないので、最上段を脱水のための装置とすることができる。こうすることにより、原料からの脱水工程を省くことが可能となる。原料中に含まれる水分としては、吸着水、原料造粒時のバインダーに含まれる水分、および粘土鉱物の構造水のように結晶中に含まれる水分などがある。

多段式の流動層中に装入する原料粒子の粒径は流動化条件を満足する範囲で自由に選択できる。

カーボン、シリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物をそれぞれ別々に流動層中に装入してもよく、また、それぞれをあらかじめ混合したのち造粒した粒を流動層中に装入してもよい。しかし前述のように原料粒子の粒径が小さければ、各粒子の反応に要する時間は短くなるが、小さすぎると流動化条件を満足する流動化ガスの流量を、小さく抑えなければならないため生産量が落ちる。一方、粒径が大きければ流動化ガスの流量を増すことができるが、粒径が大きすぎると粒の中心部まで反応するのに時間がかかるため、かえつて生産量は上がらない。したがって、造粒するか、原料粉末のまま装入するかはそれぞれの条件にあわせて適宜選択すれば良い。

以下実施例について詳細に説明する。

先ず一段流動層による実施例およびこれと同じ内径の従来の釜型反応装置による比較例について説明する。

実施例 1.

シリカ酸として粒径 $80 \sim 50 \mu$ の珪砂を、

カーボン酸として粒径 $50 \sim 100 \mu$ のコークス粉(炭素含有量 90%)を用い、一段流動層により窒化珪素を合成した。コークス粉/珪砂 $= 0.6$ となるように原料を混合し、混合粉末を流動層内に装入した流動層の内径は 85 mm の一段流動層装置であり、流動化ガスとして 36 NL/時 の流量で N_2 ガスを流した。流動層内温度を 1400°C に保ちながら、連続的に原料を装入し、連続的に製品を取り出した。上記条件で窒化珪素の製造を行なつたところ、転化率 95% の窒化珪素を 40 g/時 で得ることができた。

実施例 2.

シリカ・アルミナ系化合物として粘土($\text{SiO}_2 62\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 23\%$, $\text{H}_2\text{O} 12\%$)と、カーボン源としてコークス粉(炭素含有量 90%)とを原料としてサイアロンを合成した。粒径 44μ 以下の粘土と、粒径 44μ 以下のコークス粉とを、コークス/粘土 $= 0.4$ の割合となるように混合し、混合体をボールミルで混合・粉砕したのち粒径 $0.15 \sim 0.3 \text{ mm}$ となるように造粒した。造粒

した粒子を800℃で焼成して脱水を行ない、原料粒として用いた。

流動層の内径は85mmであり、そこへ流動化ガスとして360Nℓ/時の流量でN₂ガスを流した。流動層内の温度を1400℃に保ちながら、連続的に原料を装入し、連続的に製品を取り出した。上記条件でサイアロンの製造を行なつたところ、転化率92%のサイアロンを400g/時で得ることができた。

比較例

実施例2と同様の原料を1~2mmおよび5~7mmに造粒し、同様に脱水を行なつた。

内径85mmの堅型の反応器の上方からペレットを投入し、反応後、反応器の下部からペレットを取り出すという従来方法により、サイアロンを合成した。反応管内にはN₂ガスを80Nℓ/時の流量で上方に向つて流した。反応管内の温度は1400℃に保持した。

1~2mmの粒徑に造粒したペレットを用いた場合、反応開始後6時間でブリッジングをおこし、

原料としてサイアロンを合成した。粒徑44μm以下の粘土と、粒徑44μm以下のコークス粉とをコークス/粘土=0.4の割合となるように混合し、混合体をボールミルで混合、粉碎したのち、粒徑0.15~0.3mmとなるように造粒した。

上述のように造粒した粒を、8段式の流動層に装入しサイアロンを合成した。流動層の内径は85mmであり、そこへ流動化ガスとして360Nℓ/時の流量でN₂ガスを流した。流動層内の温度を1400℃に保ちながら、連続的に原料を装入し、連続的に製品を取り出した。上記条件でサイアロンの製造を行なつたところ、転化率99%のサイアロンを400g/時で得ることができた。

比較例1

実施例と同様に粒徑0.15~0.3mmに造粒した粒を用い、1段式の流動層でサイアロンを合成した。造粒した粒を800℃で焼成して脱水を行なつたのち、流動層内に装入した。

流動層の内径は85mmであり、そこへ流動化ガスとして360Nℓ/時の流量でN₂ガスを流した。

合成されたペレットを反応器の下方から取り出すことができなくなつた。また、5~7mmの粒徑に造粒したペレットを原料として用いた場合には、転化率90%のサイアロンを40g/時の生産量でしか得ることができなかった。

以上のように1段流動層を用いることで、シリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物から窒化珪素またはサイアロンを得るのに、従来方法に比較して生産性の著しい向上がみられ、効率よく合成することが可能となつた。

しかし、転化率は従来法に比較して傾かながら良くなつてはいるが、尚92%の転化率であつて、製品品質の一層の向上が望まれるので、多段式流動層装置を使用した実験と、比較例として1段流動層装置と従来の堅型反応装置による実験を行なつた。

実施例

シリカ・アルミナ系化合物として粘土(SiO₂ 62%, Al₂O₃ 23%, H₂O 12%)と、カーボン源としてコークス粉(炭素含有量90%)とを

流動層内の温度を1400℃に保ちながら、連続的に原料を装入し、連続的に製品を取り出した。上記条件でサイアロンの製造を行なつたところ、転化率92%のサイアロンを400g/時でしか得ることができなかった。

反応管内にはN₂ガスを80Nℓ/時の流量で上方に向つて流した。反応管内の温度は1400℃に保持した。

1~2mmの粒徑に造粒したペレットを用いた場合、反応開始後6時間で粒のブリッジングをおこし、合成されたペレットを反応器の下方から取り出すことができなくなつた。また、5~7mmの粒徑に造粒したペレットを原料として用いた場合には、転化率90%のサイアロンを40g/時の生産量でしか得ることができなかった。

以上のように、多段式の流動層装置を用いることで、シリカあるいはシリカ・アルミナ系化合物から品質の優れた窒化珪素あるいはサイアロンを効率よく合成することが可能となつた。

なお、本発明は上記実施例に限らず、本発明の

の要旨の範囲内であれば、すべてに適用できることは云うまでもない。

上述のように、本発明は従来法に比較して、良質の窒化珪素あるいはサイアロンを、生産性よく従つて安価に多量に供給できる製造方法であつて、当該技術分野の要望に応え、業界に貢献するところ極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は従来法の説明図、

第3図は実施例であつて1段式流動層の場合、

第4図は他の実施例の3段式流動層の場合の各説明図である。

- | | |
|---------------|------------|
| 1 … 原料ペレット | 2 … 製品ペレット |
| 3 … 窒素含有ガス | 4 … 反応室 |
| 5 … 加熱炉 | 6 … 排気口 |
| 7 … 台板 | 8 … 気密ドア |
| 9 … プッシャー | 10 … ガイド |
| 11 … 装入口 | 12 … 切出し装置 |
| 13 … 製品容器 | 21 … 流動層 |
| 22 … 流動化ガス導入口 | |

- | | |
|--------------------|---------------|
| 23 … 流動域 | 24 … ガス排出管 |
| 25 … 集塵機 | 26 … 原料粉末または粒 |
| 27 … 原料容器 | 28 … フィーダー |
| 29 … 製品排出口 | |
| 29' … 次の流動層への粒子排出口 | |
| 30 … 製品排出管 | |
| 30' … 次の流動層への排出装入管 | |
| 31 … 製品 | 32 … 製品容器 |
| 33 … 仕切り板 | |

特許出願人 川崎製鉄株式会社

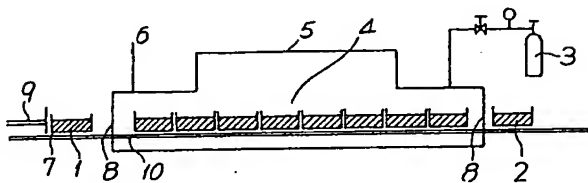
同 出願人 川崎炉材株式会社

同 出願人 昭和電工株式会社

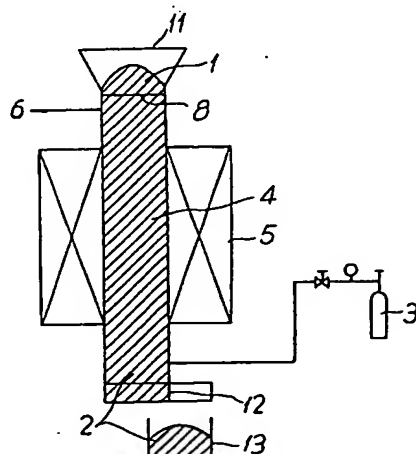
代理人弁理士 杉 村 暁

同 弁理士 杉 村 興

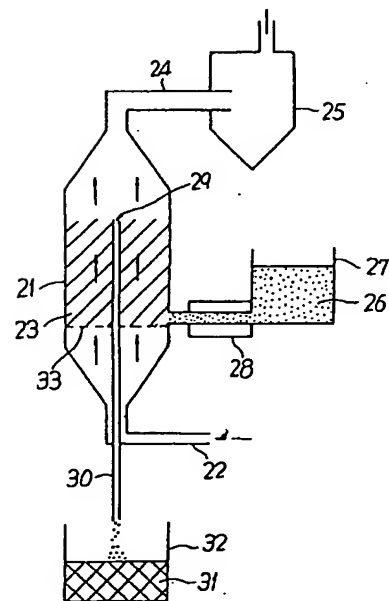
第1図



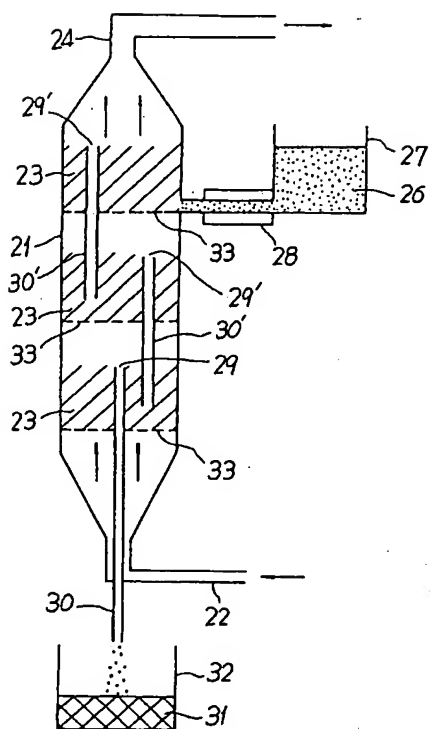
第2図



第3図



第4図



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—223299

⑬ Int. Cl.³
C 30 B 29/62
C 01 B 31/02
C 30 B 25/00
29/02
D 01 F 9/12

識別記号

庁内整理番号
7417—4G
7344—4G
7417—4G
7417—4G
7199—4L

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月15日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 熱分解による気相法炭素繊維の製造法及び装置

大町市大町6953—4

⑯ 出 願 人 昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑰ 特 願 昭58—92332

⑱ 出 願 昭58(1983)5月27日

⑲ 代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

⑳ 発 明 者 森本信吾

明 細 書

1. 発明の名称

熱分解による気相法炭素繊維の製造法
及び装置

2. 特許請求の範囲

1. 気相法による炭素繊維の製造法において、炭素繊維生成帯域にて炉内空間に多数のセラミック片を充てんし、且つこれらのセラミック物体間の空間にて炭化水素の熱分解が起こるよう、該炭化水素および前記セラミック体を加熱することを特徴とする炭素繊維の製造法。

2. 縦型炉本体と、この炉内を加熱する加熱手段を含んでなり、炉の上部入口側にセラミック片送入手段及び炭化水素ガス送入手段が設けられ、炉の下部出口側にガス排出手段およびセラミック片排出手段が設けられていることを特徴とする装置。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の技術分野

本発明は炭化水素の熱分解による気相法炭素

繊維の製造法及び装置に関する。

炭素繊維は有機繊維の炭化により製造される他、気相法によっても製造でき、後者の繊維は結晶発達が極めて少ない為にその特徴を生かした用途が期待できる。しかも気相法による繊維は1μm前後と非常に細い為に電気伝導性を持ちつつ比表面が大きいことを要求される用途も期待できる。

(ロ) 背景技術

気相法による炭素繊維の製造方法では、Fe、Co、Ni等の微粉末が炭素繊維の生成に寄与することが実験により確認されており、特に、直径数百Å以下のいわゆる超微粒が炭素繊維の収率に対して極めて大きな効果を与えることも解明された。

(ハ) 従来技術と問題点

従来の気相法による炭素繊維の製造法は炭素繊維の生成帯域に10μ以下の微粒又は超微粒子状の耐熱性金属あるいは金属化合物を存在させ、所定温度に加熱された電気炉内に原料ガスを流し、その熱分解を行う方法である。

例えば、特開昭51—33210号公報はSiC

発熱体（シリコニット）を備えた炉内にアルミナ質炉芯管（内径60mm、長さ1000mm）を水平にセットし、炉芯管内には基板として黒鉛製の円筒スリーブ（外径60mm、長さ300mm、肉厚5mm）を装入し、また炉芯管の両端はガス導入管および排出管付の蓋で密封したうえで、初め炉芯管内を水素ガスで置換し、次いでスリーブ内の温度を約1060℃に保ち、ベンゼンと水素の混合ガスを流すことによって、スリーブに炭素繊維を成長させている。

また、特開昭57-117622号および57-117623号公報は300Å以下の超微粉末のみを炭素繊維生成帯域に存在させることにより、生産性を高めることを開示している。これらの従来の気相法炭素繊維の製造法では、直径10~20μ、長さ5~10cmの繊維を得るのに4~5Hr要していた。よって従来の気相法による炭素繊維の製造法は、他の繊維製造法に比較して、その生産性は依然として低いという欠点がある。

従来法において、基板面積を広くすると、長時

間かけて長い繊維を得るのに向いているが、後述の理由により細く短い繊維を効率よく得ることはできない。

(イ) 発明の目的

本発明の目的は、気相法炭素繊維を高効率、すなわち時間当たり高収量で製造することを目的とする。

(ロ) 発明の構成

本発明者は、従来法における炭素繊維生成中の挙動を検討したところ、生成の初期の段階では直径1μ前後で長さ1~2cmの極く細い繊維が基板上に成長し、その繊維が生成のそれ以降の段階では成長と主として直径の増加をすることを確認した。そこで、上記初期の段階で熱分解反応を停止すれば、他の繊維製造法では得られない細い繊維が得られることになる。しかし単に熱分解反応時間を短縮しただけでは、1炉および1回分当りの繊維収得重量が極端に低いので、炉内空間の利用率を向上させる方法を見出した。

本発明に係る方法は、気相法による炭素繊維の

製造法において、炭素繊維生成帯域にて炉内空間に多数のセラミック片を充てんし、且つこれらのセラミック物体間の空間にて炭化水素の熱分解が起こるよう、該炭化水素および前記セラミック体を加熱することを特徴とする。

この方法の構成を以下説明する。

加熱温度は一般的には950~1300℃の範囲で選ばれる。この範囲で、メタン等低分子の炭化水素の場合は高目の温度、脂肪族高分子及び芳香族炭化水素ではやや低目の温度が好ましい。炭化水素はベンゼン、トルエン、メタン、エタン等多くの炭化水素が使用できる。この炭化水素ガスをキャリアガスと共に流し、所定の温度に上げる。本発明では炉芯管として通常のコランダム質、石英質等のものを使用した炉を用いた。

キャリアガスにはH₂ガスが用いられるが、これにアルゴン、窒素ガス等の不活性ガスを1部混合してもよい。混合の場合はH₂ガスが50容積%以上とすることが好ましい。このキャリアガスを炉の上方から下方へ流して炭化水素ガス（ベンゼン

など）が所定濃度で流れるのが好ましく、逆にキャリアガスを下から上方へ流すと、炭化水素ガス（ベンゼンなど）は水素キャリアガスとの比重差のために炉の下部にて濃度が繊維生成に不向きになる。

上述のように、従来法では基板に微粒子又は超微粒子を付着させていた。これを特にシーディング（Seeding）といい、例えば微粒子を基板上にアルコールなどの揮発性の分散媒に懸濁させスプレー等により散布し、乾燥し、乾燥後基板を炉芯管内に装入していた。本発明は、このような基板を用いずシーディングしたセラミック片を用いることを大きな特徴とする。ここで、セラミックとしては、ムライト、アルミナ、ジコニアが好ましい。またセラミック片は球、管、塊、立方体その他任意の形状であってよいが、特に管であるとセラミック片と熱分解が起こる空間の体積比が望ましい範囲となり、炭素繊維の生成量が多くなる。セラミック片の寸法は球の場合は直径20~30mm、管の場合は外径10~30mm、内径5~25

mm、長さ5～10cmが好ましい。これらのセラミック片は所定炉内空間に動力下で充てんされる。

上記方法は横型炉を用いてパッチ式での実施が可能である。しかしながら後述の連続方式がより好ましい。パッチ式の場合はセラミック片を先ず加熱し、これが炭化水素の熱分解温度に達した時に、炭化水素を炉内に導入するのがよい。

連続方式の場合は、縦型炉又はキルン型回転炉を用い、セラミック片が炉内に装入され、炉内を重力により又はキルンの回転により通過せしめられ、炭素繊維がその上に付着した状態で炉から取り出され、そして炭素繊維分離後、表面に付着した熱分解炭素を除去してから再度シーディングされそして炉内に装入される。さらに、セラミック片の炉内への装入および取り出し方向は、実際的には上から下向へであるが、下から上向へとすることも可能である。

本発明に係る装置は、連続運転が可能であるとともに気相法炭素繊維生成の特徴を生かしたものであって、縦型炉本体とこの炉内を加熱する加熱

手段を含んでなり、炉の上部入口側にセラミック片送入手段及び炭化水素ガス送入手段が設けられ、炉の下部出口側にガス排出手段およびセラミック片排出手段が設けられていることを特徴とする。

上記装置においては、縦型炉内にセラミック片の下降移動方向で予熱帯、反応帯および冷却帯を形成するように加熱手段にて加熱することが好ましい。

更に、上記装置において800℃以下の炉内予熱帯又は冷却帯で C_2H_2 等を含むガスにセラミック片が触れるとカーボンブラックのみが生成し繊維とならないので、予熱帯及び冷却帯部には O_2 、 H_2 ガスが混入しないで、反応帯にのみ添加することが炭素繊維の収率を高めるうえで好ましい。

以下、本発明の装置の実施態様を図面により説明する。

図面において、1は縦型炉本体、2は予熱帯2a、反応帯2b、冷却帯2cに分けられる加熱手段、例えばヒーターである。3は、炭化水素送入手段であり、 H_2 などのキャリアガスをを用い又

は用いずに C_2H_2 などを炉内に送入する管よりなる。炭化水素送入手段は、炉内に開口し、更にカーボンブラックの生成を避けるために、図示のように反応帯2aに達している。4は管よりなるセラミック片の送入手段であり、炉内の適当な位置に末端が位置する。5は炉壁に取り付けられた管よりなるガス排出手段であり、設備の質を用いる必要がある。6は、炉の最下部に取り付けられた管よりなり、シャッター（図示せず）などによって、セラミック片の排出量を調節し炉内でのセラミック片10の下降速度を制御できるように構成されたセラミック片排出手段である。尚、セラミック片排出手段6にガス吸引用ポンプを取り付けるとガス及びセラミックの排出は共通の手段で行われる。セラミック片10の移動速度は、約1100℃の反応帯2bを1～1.5Hrで通過するような値が適当である。

更に、炉の下部に H_2 などのガスを冷却帯2cに送り、セラミック片10を冷却するガス送入口7が設けられている。炉の上部に H_2 などのキャリ

アガスを炉内に導入するガス送入口8が設けられてもよい。

以下、本発明の実施例を説明する。

(イ) 実施例

セラミック基片として外径23mm×内径18mm×長さ50mmのムライト管切断片を多数使用し、直径150mm×長さ1000mm、約1100℃反応帯の長さ400mmの炉内に重力により、見かけ上完全に充てんし、30cm/hrの下降速度（すなわち炉通時間は約3時間20分）で降下させた。なお予めセラミック片にはシーディングを行った。供給ガスとしては、それぞれ炉の上部より H_2 400cc/min、下部より H_2 400cc/min、反応部へ（ C_2H_2 を6vol%含む） H_2 400cc/minを用いた。炉の下部から回収されたセラミック片には、直径1～2μ長さ約1cmの繊維が密生していた。炭素繊維の生成速度は約0.1g/hrを達成できた。

(ロ) 効果

比較的細くて短い炭素繊維を連続的にかつ効率良く得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明に係る装置の概念図である。

- 1…縦型炉本体、
- 2…加熱手段、
- 3…炭化水素送入手段、
- 4…セラミック片の送入手段、
- 5…ガス排出手段、
- 6…管、
- 7…ガス送入口。

特 許 出 願 人

昭 和 電 工 株 式 会 社

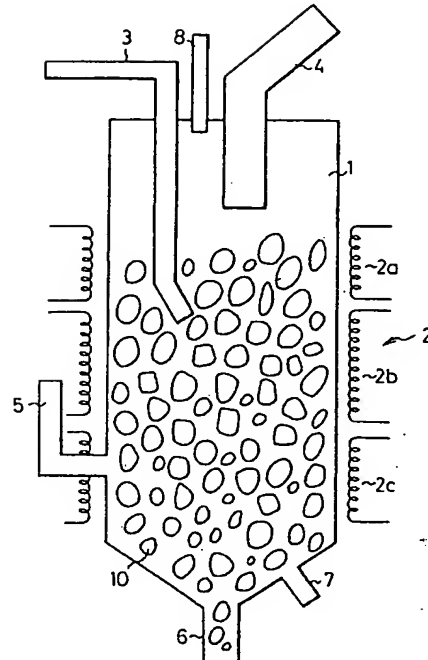
特 許 出 願 代 理 人

弁 理 士 青 木 朋

弁 理 士 西 館 和 之

弁 理 士 村 井 卓 雄

弁 理 士 山 口 昭 之



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-48708
(P2003-48708A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-238555 (P2001-238555)

(22) 出願日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 吉瀬 良文

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所内

(74) 代理人 100098671

弁理士 喜多 俊文 (外1名)

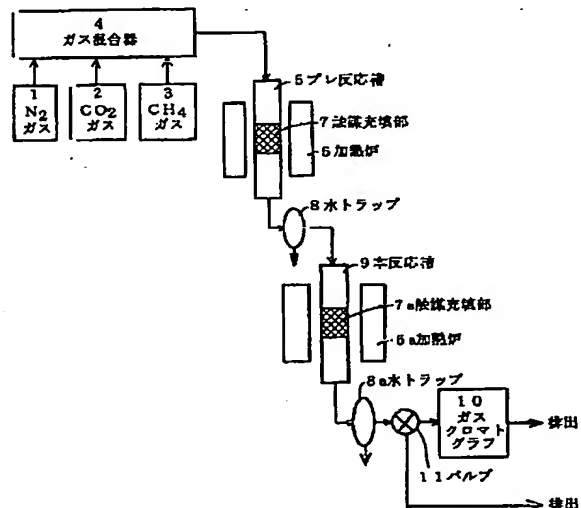
Fターム (参考) 4G046 CA01 CC02 CC08

(54) 【発明の名称】 炭素製造装置

(57) 【要約】

【課題】 鉄を主成分とする触媒を用いて低温で炭素を析出することができる炭素製造装置を提供する。

【解決手段】 二酸化炭素とメタン及びその他の炭素源を含む混合ガスを、触媒30wt%Ni/SiO₂が充填されたプレ反応槽5に流す。加熱炉6によって550℃の反応温度で、二酸化炭素、メタン、水素、一酸化炭素の混合ガスに変換し、その後、鉄を主成分とする触媒50wt%Fe/SiO₂が充填された本反応槽9に流し、加熱炉6aによって400℃の低温にて二酸化炭素を水素と接触還元反応をさせて表面に炭素を析出させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】二酸化炭素とメタンおよびその他の炭素源を含む混合ガスを供給ガス源として二酸化炭素を固定化し炭素を製造する炭素製造装置において、前記混合ガスを二酸化炭素、メタン、水素、一酸化炭素の混合ガスに変換するプレ反応槽と、その変換された混合ガスを、鉄を主成分とする金属触媒が用いられ、低温にて水素と二酸化炭素を接触還元反応させて表面に炭素を析出させる本反応槽とを備えたことを特徴とする炭素製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化炭素、メタン及びその他、炭素源を含む混合ガスから炭素を製造する装置に係わり、特に、金属触媒を用いて二酸化炭素を固定化し、触媒の表面に炭素を析出し製造する炭素製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】大気中の温室効果ガス濃度を低減するために、いろいろな方法が研究されている。大気中の二酸化炭素(CO_2)や、発電所、製鉄所、セメント工場などから大量に排出される CO_2 を排出源で固定して再資源化する方法の一つに、例えば、水素(H_2)雰囲気下で CO_2 を還元し、微粉状炭素に変換する方法が考案されている。その変換方式は、大気や排ガスから CO_2 を分離する CO_2 分離装置や、その分離された CO_2 を濃縮する CO_2 濃縮装置、 CO_2 と H_2 (又は CH_4)を触媒存在下で反応させて微粉状炭素を生成する CO_2/H_2 (又は CH_4)反応装置などから構成されている。この CO_2/H_2 (又は CH_4)反応装置(以下、二酸化炭素固定化装置という)は、例えば、 SiO_2 や Al_2O_3 を担体とするNi、Coなどの触媒を備え、 H_2 (又は CH_4 が触媒反応により炭素と水素に分解しその水素)と固定化する CO_2 とを取り込み、触媒存在下で反応させて連続的に水素と水を生成する。その反応式は、 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O} - 96.0 \text{ kJ/mol}$ である。二酸化炭素と水素の反応式から判るように二酸化炭素1mol当たり96.0kJの熱量を発生する。また、二酸化炭素固定化装置で生成した水蒸気(H_2O)を凝縮する凝縮部が設けられ、その凝縮部を通すことによって、生成した水を排出する。

【0003】図3に、従来の二酸化炭素固定化によって炭素を製造する炭素製造装置の構成を示す。固定化する二酸化炭素とメタン(又は水素)ガスが、所定の混合比にされてガス供給口21から供給ガスとして装置内に供給される。コンプレッサ22は、供給ガスの圧力を高め熱交換器23に導入する。熱交換器23は、反応槽25の排気管28からの高温の排気ガスの予熱を吸収して、コンプレッサ22からの供給ガスを暖める。ここで熱交換された供給ガスは、ガス導入口24から反応槽25に導入される。図4に、 CO_2 と、 CH_4 を分解してでき

る H_2 を触媒存在下で反応させて微粉状炭素を生成する反応槽25を示す。反応槽25は、内部に触媒27を入れた反応器25aが設けられ、この反応器25aは、下部からの供給ガスが触媒27の間を上部に通るぬけることができ、触媒27が外部の加熱炉34の遠赤外線ヒータ36によって500～600℃程度に加熱される。触媒27として SiO_2 や Al_2O_3 を担体とするNi、Coなどの触媒が用いられる。加熱された触媒27に供給ガスが触れ、メタンガスは触媒反応により炭素と水素に分解する。そして二酸化炭素はその水素と反応して、炭素と水(水蒸気)になる。炭素は、触媒表面に着床し固定化炭素35となる。反応時に発生した温度の高い余剰の水素、水蒸気、未反応の二酸化炭素、メタンが反応槽25から排出される。そのガスは熱交換器23を通り、熱交換され凝縮器29に入り冷却されて、水蒸気は凝縮し、水となって外部に排出される。残りの未反応のガスは冷却されて元のガス供給管に戻り、再び外部からの二酸化炭素・メタン(又は水素)の供給ガスと混合されて、コンプレッサ22で圧縮される。そして固定化装置を再び循環する。

【0004】所定時間、反応ガスを循環させたのち、固定化装置の電源を止めて、定期的に固定化した炭素を触媒27と共に反応槽25から取り出す作業を行う。反応槽25の下部に設けられた触媒/炭素排出口30を開放にして、反応器25aの下部に設けられた触媒流動槽保持機構26をリリースする。反応器25aの内部に固定化され触媒27上に付着した固定化炭素35が、触媒27と共に下方に降下し、触媒/炭素排出口30から排出される。排出された固定化炭素35と触媒27は触媒炭素分離器31に貯められる。この両者を機械的に振動させて触媒27上に付着した炭素を剥離し、サイクロンで触媒27と炭素を分離して、炭素のみを外部に取り出す。炭素が分離された触媒は、触媒再生器32に導入され、活性剤を入れて新しい触媒に再生される。再生された触媒27は再び、反応槽25の上部に設けられた触媒供給口33から反応槽25の内部の反応器25aに導入される。この作業を繰り返し、二酸化炭素から炭素を固定化し、炭素が分離され製造される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の炭素製造装置は以上のように構成されており、 SiO_2 や Al_2O_3 を担体とする粉末、球状等のNi、Coなどの触媒27が用いられるが、Ni、Coなどの触媒27は高価なものであるため、最近、安価な鉄を主成分とする触媒を用いる方法が考案されている。しかし、鉄を主成分とする触媒は、反応温度が700℃以上の高温が必要であるという問題がある。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、鉄を主成分とする触媒を用いて低温で炭素を析出することができる炭素製造装置を提供するこ

とを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の炭素製造装置は、二酸化炭素とメタンおよびその他の炭素源を含む混合ガスを供給ガス源として二酸化炭素を固定化し炭素を製造する炭素製造装置において、前記混合ガスを二酸化炭素、メタン、水素、一酸化炭素の混合ガスに変換するプレ反応槽と、その変換された混合ガスを、鉄を主成分とする金属触媒が用いられ、低温にて水素と二酸化炭素を接触還元反応させて表面に炭素を析出させる本反応槽とを備えたものである。

【0008】本発明の炭素製造装置は上記のように構成されており、供給ガスの反応系に直列にプレ反応槽と本反応槽を設け、プレ反応槽で、まず二酸化炭素とメタンの混合ガスを二酸化炭素、メタン、水素、一酸化炭素の混合ガスに変換し、その後、本反応槽で、鉄を主成分とする金属触媒を用いて、低温にて二酸化炭素を水素と接触還元反応をさせ表面に炭素を析出させている。そのため、NiおよびCoなどの触媒に比べて安価なFeを主成分とする触媒を用いて、Ni、Co並みの低温にて炭素析出反応を行うことができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の炭素製造装置の一実施例を、図1を参照しながら説明する。図1は本発明の炭素製造装置の炭素生成能を測定した概略構成図を示す。本炭素製造装置は、触媒30wt%Ni/SiO₂が充填された触媒充填部7とその触媒充填部7を550℃に加熱できる加熱炉6とを備え、反応ガスが二酸化炭素、メタン、水素、一酸化炭素の混合ガスに変換されるプレ反応槽5と、プレ反応槽5で生成した水を除去する水トラップ8と、変換された混合ガスを、鉄を主成分とする触媒50wt%Fe/SiO₂が充填された触媒充填部7aとその触媒充填部7aを400℃に加熱できる加熱炉6aとを備え、二酸化炭素が水素と接触還元反応して触媒表面に炭素を析出する本反応槽9と、本反応槽9で生成する水を除去する水トラップ8aとから構成されている。

【0010】本炭素製造装置は、プレ反応槽5と本反応槽9とを直列に接続配置し、反応ガスを、プレ反応槽5と鉄を主成分とする触媒を用いた本反応槽9の2ステップによって、550～400℃の低温で反応させるものである。以下に、内部標準ガスとしてのN₂ガス1、反応ガスとしてのCO₂ガス2及びCH₄ガス3と、これらの各ガスを所定の混合比に混合するガス混合器4と、ガス組成比を分析するためのガスクロマトグラフ10を用いて、本発明の炭素製造装置の炭素生成能を測定する場合の各部の機能と反応過程を、図1に示す構成図に沿って順次説明する。

【0011】内部標準ガスとしてのN₂ガス1は、反応ガスに混合して反応流路に流され、出力側のガスクロマ

トグラフ10による分析時に、反応ガスの組成比の標準ガスとして用いられ、10%の混合比で流される。ガス混合器4は、N₂ガス1、CO₂ガス2、CH₄ガス3が混合され、CO₂ガス2とCH₄ガス3が70:30の割合で混合される。そして総流量は、断面を20mm径に換算すると、200ml/min程度に設定される。

【0012】プレ反応槽5は、触媒充填部7と加熱炉6から構成され、触媒充填部7は、触媒30wt%Ni/SiO₂が充填され、加熱炉6は、触媒充填部7を550℃に加熱できるものである。そして、反応ガスのCH₄ガスが触媒により、最初にCH₄=C+2H₂+90.1kJ/molの吸熱反応をし、水素を発生する。そして、二酸化炭素、メタン、水素、一酸化炭素の混合ガスに変換される。

【0013】触媒充填部7の触媒は、30wt%Ni/SiO₂が用いられる。その調製方法は、硝酸ニッケルNi(NO₃)₂・6H₂O、140gを、イオン交換水約500ccに溶解した水溶液に、SiO₂担体(AEROSIL380)70gを入れ、十分に混練を行ったものを、100℃、3hr乾燥させた後、電気炉にて、300℃、4hr焼成を行って調製される。

【0014】水トラップ8は、反応ガスがCH₄+CO₂=2C+2H₂O-5.9kJ/molの反応を行い、少量の熱を加えるだけで炭素と水を生成するので、その蒸気を冷却して凝縮し、ドレインの凝縮した水を外部に排出する。

【0015】本反応槽9は、触媒充填部7aと加熱炉6aから構成され、触媒充填部7aは鉄を主成分とする触媒50wt%Fe/SiO₂が充填され、加熱炉6aは、触媒充填部7aを400℃に加熱できるものである。プレ反応槽5で変換された混合ガスは、400℃に加熱された触媒50wt%Fe/SiO₂により、二酸化炭素が水素と接触還元反応して、CO₂+2H₂=C+2H₂O-96kJ/molが行われ、反応が一定に進行している時、全体の反応は、CH₄+CO₂=2C+2H₂O-5.9kJ/molとなり、少量の熱を外部から加えるだけで、触媒表面に炭素を析出する。

【0016】触媒充填部7aの触媒は、50wt%Fe/SiO₂が用いられる。その調製方法は、プレ反応槽5用の触媒の調製方法において、硝酸ニッケルNi(NO₃)₂・6H₂Oの代りに、硝酸鉄Fe(NO₃)₃・9H₂O348gを、イオン交換水約500ccに溶解した水溶液に、SiO₂担体(AEROSIL380)50gを入れ、十分に混練を行ったものを、100℃、3hr乾燥させた後、電気炉にて、300℃、4hr焼成を行って調製される。

【0017】水トラップ8aは、反応ガスがCH₄+CO₂=2C+2H₂O-5.9kJ/molの反応を行い、少量の熱を加えるだけで炭素と水を生成するので、

その蒸気を冷却して凝縮し、ドレインの凝縮した水を外部に排出する。

【0018】ガスクロマトグラフ10は、反応後のガスを、バルブ11を介して導き、そのガス組成比を分析するものである。基準となる標準ガスは N_2 ガス1が用いられ、反応ガス(CO_2 ガス2、 CH_4 ガス3)と一緒に10%混合比で混合されて反応流路に流される。本反応槽9からの反応後のガスは、反応しなかった余剰の CO_2 ガス2、 CH_4 ガス3や、 H_2 ガス、 CO ガス、水蒸気と標準ガスの N_2 ガス1である。ガスクロマトグラフ10は N_2 ガス1を基準として、これらのガス組成比を分析する。本装置は、分析データにより各ガスの混合割合、混合ガスの流量、プレ反応槽5及び本反応槽9の反応温度等を制御し、最適に触媒表面に炭素を析出することができる。

【0019】実施例の反応後ガス組成比(%)について、図2にそのグラフを示す。図2は、内径20mmの石英管に上記触媒をそれぞれ充填し、プレ反応槽5と本反応槽9を直列に接続して固定床にし、図1に示すような流通式反応により、 CO_2 ガス2と CH_4 ガス3を供給し、プレ反応槽5を定温反応にて30分間反応させた後、本反応槽9を昇温させ、定温反応を行った本反応槽9でのデータ例を示す。縦軸が反応後ガス組成比(%)、横軸は反応時間(min)を示す。反応条件は、触媒量がプレ反応槽5では0.05g、本反応槽9では0.5g、反応温度がプレ反応槽5では550℃、本反応槽9では400℃、 CO_2 ガス2と CH_4 ガス3の比は7:3、総流量は200ml/minである。

【0020】図から判るように、プレ反応槽5を定温反応にて30分間反応させた後、本反応槽9を昇温させ、定温反応を行っているので、まず、反応ガスの CH_4 ガスが触媒により、最初に $CH_4 = C + 2H_2 + 90.1 \text{ kJ/mol}$ の吸熱反応をし、 CH_4 が減少して、 H_2 を発生している。そして、スタート時にはメタン、二酸化炭素、一酸化炭素であった混合ガスが、メタン、水素、二酸化炭素、一酸化炭素の混合ガスに変換されていることが判る。同時に炭素も生成し始めている。そして本反応槽9の温度が400℃に定温度になると、全体の反応は、 $CH_4 + CO_2 = 2C + 2H_2O - 5.9 \text{ kJ/mol}$ となり、少量の熱を外部から加えるだけで、触媒表面に炭素を析出し、メタン、水素、二酸化炭素、少量の一酸化炭素の排出ガスとなることが判る。そして、温度を下げることでスタート時のメタン、二酸化炭素、一酸化炭素の混合ガスに戻る。そして、本実施例で得られた炭素/触媒比は5/1であった。

【0021】

【発明の効果】本発明の炭素製造装置は上記のように構成されており、二酸化炭素とメタンが混合された供給ガ

スを、プレ反応槽と本反応槽が直列に配置された反応流路に流し、触媒30wt%Ni/SiO₂が充填されたプレ反応槽で、550℃の反応温度で二酸化炭素、メタン、水素、一酸化炭素の混合ガスに変換し、その後、鉄を主成分とする触媒50wt%Fe/SiO₂が充填された本反応槽に流し、400℃の低温にて二酸化炭素を水素と接触還元反応をさせて表面に炭素を析出させる。そのため、NiおよびCoなどの触媒に比べて安価なFeを主成分とする触媒を用いて、Ni、Co並みの低温にて炭素を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の炭素製造装置の一実施例を示す図である。

【図2】 本発明の炭素製造装置の反応温度400℃における反応時間に対する反応後ガス組成比を示す図である。

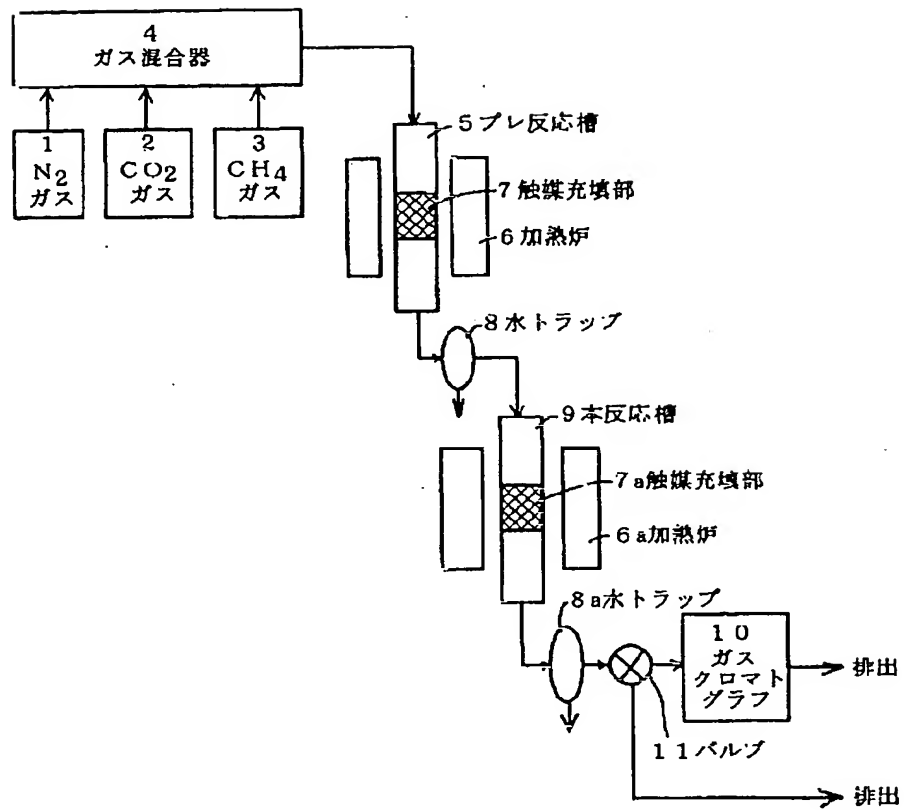
【図3】 従来の炭素製造装置の構成を示す図である。

【図4】 従来の炭素製造装置の反応槽を示す図である。

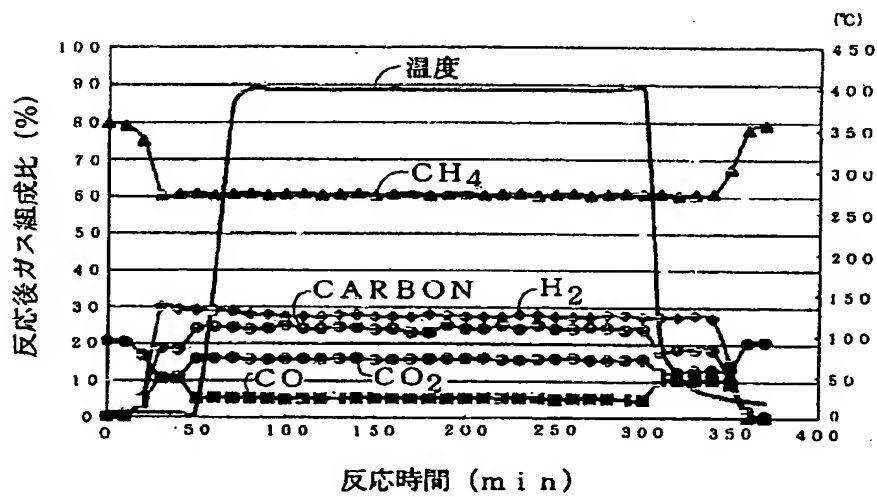
【符号の説明】

- 1... N_2 ガス
- 2... CO_2 ガス
- 3... CH_4 ガス
- 4...ガス混合器
- 5...プレ反応槽
- 6、6a...加熱炉
- 7、7a...触媒充填部
- 8、8a...水トラップ
- 9...本反応槽
- 10...ガスクロマトグラフ
- 11...バルブ
- 21...ガス供給口
- 22...コンプレッサ
- 23...熱交換器
- 24...ガス導入口
- 25...反応槽
- 25a...反応器
- 26...触媒流動槽保持機構
- 27...触媒
- 28...排気管
- 29...凝縮器
- 30...触媒/炭素排出口
- 31...触媒炭素分離器
- 32...触媒再生器
- 33...触媒供給口
- 34...加熱炉
- 35...固定化炭素
- 36...遠赤外線ヒータ

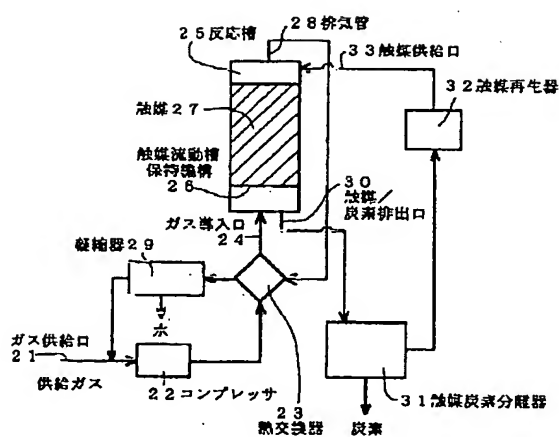
【図1】



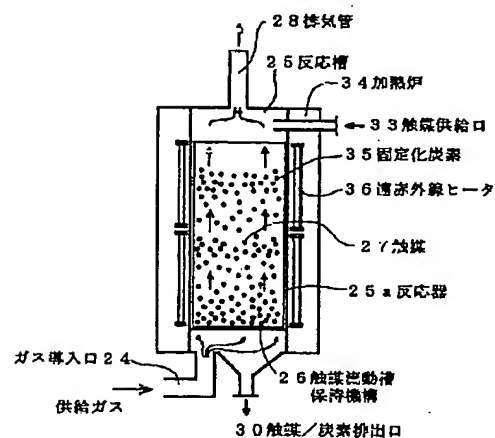
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.